

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-263811**

(43)Date of publication of application : **26.10.1990**

(51)Int.Cl. **C08F220/04**
C08F 2/04
C08F 2/04
C08F220/10

(21)Application number : **01-084743**

(71)Applicant : **YUSHIRO CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing : **05.04.1989**

(72)Inventor : **TOMIHARI HIROMICHI**
YAMAZAKI TSUNEKICHI

(54) PRODUCTION OF COMPOSITION FOR AQUEOUS PROTECTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having excellently protecting characteristics, excellent removability after long-term safekeeping free from problem of waste water treatment and fire by copolymerizing a monoethylenic unsaturated acid with a (meth)acrylic acid ester by a specific method.

CONSTITUTION: First, (A) an α,β -monoethylenic unsaturated acid (e.g. acrylic acid) is copolymerized with (B) a (meth)acrylic acid ester in a volatile solvent (e.g. methyl alcohol) containing no surfactant and a volatile alkali (e.g. ammonia) in an amount required to neutralize an acid component of the prepared copolymer is mixed with water to give an aqueous solution. Then the aqueous solution is blended with the component A and the component B to give the aimed composition. An ester of 1-4C aliphatic saturated monohydric alcohol such as methyl acrylate is preferable as the component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

CLIPPEDIMAGE= JP402263811A

PAT-NO: JP402263811A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02263811 A

TITLE: PRODUCTION OF COMPOSITION FOR AQUEOUS PROTECTION

PUBN-DATE: October 26, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOMIHARI, HIROMICHI

YAMAZAKI, TSUNEKICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YUSHIRO CHEM IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP01084743

APPL-DATE: April 5, 1989

INT-CL_(IPC): C08F220/04; C08F002/04 ; C08F002/04 ; C08F220/10

US-CL-CURRENT: 526/317.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition having excellently protecting characteristics, excellent removability after long-term safekeeping free from problem of waste water treatment and fire by copolymerizing a monoethylenic unsaturated acid with a (meth)acrylic acid ester by a specific method.

CONSTITUTION: First, (A) an α,β -monoethylenic unsaturated acid (e.g.

acrylic acid) is copolymerized with (B) a (meth)acrylic acid ester in a volatile solvent (e.g. methyl alcohol) containing no surfactant and a volatile alkali (e.g. ammonia) in an amount required to neutralize an acid component of the prepared copolymer is mixed with water to give an aqueous solution. Then the aqueous solution is blended with the component A and the component B to give the aimed composition. An ester of 1-4C aliphatic saturated monohydric alcohol such as methyl acrylate is preferable as the component B.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-263811

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月26日

C 08 F 220/04
2/04
220/10MLR
MAX A
MBC B
MMB
8620-4J
7107-4J
7107-4J
8620-4J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水性保護用組成物の製造方法

⑯ 特 願 平1-84743

⑰ 出 願 平1(1989)4月5日

⑱ 発 明 者 富 張 弘 道 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社
内⑲ 発 明 者 山 崎 恒 吉 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社
内⑳ 出 願 人 ユシロ化学工業株式会 東京都大田区千鳥2丁目34番16号
社

㉑ 代 理 人 弁理士 井坂 實夫 外1名

日 月 年 日 時 分 秒

1. 発明の名称

水性保護用組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (第1工程) (a) α, β-モノエチレン性不飽和酸と、(b) アクリル酸またはメタアクリル酸のエステルとを、界面活性剤を含有しなリリ性溶媒中で、共重合させ、

(第2工程) 第1工程で得られた共重合体(C)の酸成分を中和するのに必要な量の揮発性アルカリと水を加えて、水溶液にし、

(第3工程) 第2工程で得られた水溶液に(d) α, β-モノエチレン性不飽和酸および(e) アクリル酸またはメタアクリル酸のエステルを添加して共重合させる

ことを特徴とする水性保護用組成物の製造方法。

(2) アクリル酸またはメタアクリル酸のエステル(b)および(e)が、いずれも1個ないし18個の炭素原子をもつ飽和脂肪酸1価アル

コールのエステルである請求項1に記載の水性保護用組成物の製造方法。

(3) (a)と(b)の配合割合および(b)と(e)の配合割合が、7ないし20:80ないし93である請求項1に記載の水性保護用組成物の製造方法。

(4) 揮発性溶媒が、1個ないし4個の炭素原子をもつ飽和1価アルコールおよびメチルエチルケトン、セロソルブである請求項1に記載の水性保護用組成物の製造方法。

(5) (C)と(d)と(e)との合計重量に対する(C)の割合が、2ないし10重量%である請求項1に記載の水性保護用組成物の製造方法。

(6) 水性保護用組成物中の揮発性溶媒の含有量が、5重量%以下である請求項1に記載の水性保護用組成物の製造方法。

(7) 水性保護用組成物によって形成される皮膜のガラス転移点が0ないし50℃である請求項1に記載の水性保護用組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は塗装面、メッキ面などの一次防錆に適用する水性保護用組成物の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

自動車、オートバイク、農業用耕運機等の車両は、通常、需要家に渡るまでの間に、ほとんどの車両は屋外に放置されるので、塗装面は埃や降下塵等による付着物、雨水、大気中の腐食性ガスあるいは直射日光等によって、塗装面の汚染、変色、しみ、艶びけ、割れあるいはさび等が発生して、商品価値が著しく低下する場合が少なくない。

上記の問題の防止対策として、車両の塗装面にワックス被膜で保護したのち、そのつと除去するという方法も採用されているが、長期間保管された場合、ワックス被膜の変質により被膜の除去性が低下するとともに、石油系溶剤を加えたスチーム洗浄工程で、多量の含油水を排出するため排水

水性保護用組成物において、保護特性と長期保管後の除去性に優れ、排水処理および火気に問題の無い水性保護用組成物の製造方法を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、従来の水性保護用組成物を改善するため、重合方法について鋭意研究を進めた結果、上記の欠点を解消し、優れた保護特性を有する水性保護用組成物の製造方法を見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明の趣旨とするところは、

(第1工程)

(a) α 、 β -モノエチレン性不飽和酸と、

(b) アクリル酸またはメタクリル酸のエステルとを、

界面活性剤を含有しない揮発性溶媒中で共重合させ、

(第2工程)

第1工程で得られた共重合体(c)中の酸成分を中和するために必要な量の揮発性アルカリと水

処理に大きな問題を抱えている。これらの欠点を排除した保護用組成物として、特公昭55-50517号に開示されている組成物がある。その保護用組成物は、 α 、 β -モノエチレン性不飽和酸とアクリル酸またはメタクリル酸のエステルとを、界面活性剤を使用しないアルコール中で共重合させる方法で合成される。

ところで、一般に水性保護用組成物において、その組成物中のアルコール含有量が5重量%を超えると、該組成物は低い引火点を示すようになる。上記の公告された水性保護用組成物は、アルコール中でビニル系共重合体を合成するので、得られた水性保護用組成物中のアルコール含有量は10ないし30重量%であるか、あるいは30重量%を超える場合も生じ、実際に使用する際に、火災、爆発等の安全上の問題、さらには、当該アルコールが大気中に放出され大気汚染の原因となる問題を抱えているのが現状である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、ビニル系共重合体を必須成分とする

を加えて水溶液にし、

(第3工程)

第2工程で得られた水溶液に(d) α 、 β -モノエチレン性不飽和酸および(e) アクリル酸またはメタクリル酸のエステルを添加して共重合させることを特徴とする水性保護用組成物の製造方法に関するものである。

(a、 β -モノエチレン性不飽和酸)

本発明において使用される α 、 β -モノエチレン性不飽和酸としては、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリル酸あるいはメタクリル酸などが挙げられる。

なお、 α 、 β -モノエチレン性不飽和酸(a)および(d)は、同種のものであっても、異種のものであってもよい。

(エステル)

また本発明において使用されるアクリル酸またはメタクリル酸のエステルとしては、炭素原子数が1ないし18である脂肪族飽和1価アルコールが適当であり、特に炭素原子数が1ないし4であ

る脂肪族飽和1価アルコールが好ましい。

なお、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル(b)および(e)は、同種のものであっても、異種のものであってもよい。

(配合比)

前記の不飽和酸の使用量と前記のアクリル酸またはメタクリル酸のエステルの使用量としては、前者の7ないし20重量部に対して、後者の80ないし93重量部の範囲内が適当である。

なお、(a)と(b)および(d)と(e)の配合比は、同一であっても異なってもよい。

(共重合操作)

本発明の製造方法において、第1工程および第3工程とも、 α 、 β -モノエチレン性不飽和酸と、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルは、反応容器中にその全量を仕込んだ後、反応を開始することができる。

あるいは前記の両モノマーを反応容器中に滴下しながら反応を行う方法もあり、後者の方法が適当である。

子数が1ないし4の低級飽和1価アルコール、およびメチルエチルケトン、セルソルブなどを用いることができる。

本発明で得られる水性保護用組成物中の揮発性溶媒の含有量は、5重量%以下であることが望ましい。

(中和)

上記の第1工程の共重合によって得られた共重合体(c)中の酸成分を中和するのに必要な量の揮発性アルカリと水を加えて、水溶液とし、第3工程で使用する。

本発明の製造方法において、共重合体(c)中の酸成分は、アンモニア、モルホリン等の揮発性アルカリで中和する。これに対して水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは揮発速度の遅いトリエタノールアミン等で中和すると、形成される被膜の耐水性が著しく低下するので適当ではない。

揮発性アルカリの添加量は、当該ビニル系重合体(c)の酸成分の中和当量に相当する量である必要がある。揮発性アルカリの添加量が当該ビニ

ル系共重合操作は、公知慣用の重合開始剤、たとえば第1工程ではヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物あるいはアゾ化合物を用いて行なうのがよく、また、第3工程では過酸化水素、過硫酸塩等の無機過酸化物を用いて行なうのがよい。

また、共重合をさせる場合に、界面活性剤を使用すると、得られる水性保護用組成物被膜の耐水性が悪くなるので、界面活性剤は添加しない。

第1工程での反応は、揮発性溶媒が遠流する温度で行ない、反応時間は各モノマーの仕込み終了後、さらに数時間を要する。一方、第3工程での反応は、温度60ないし90℃で行ない、反応時間は各モノマーの仕込み終了後、1ないし2時間を要する。

(揮発性溶媒)

本発明の製造方法において、第1工程で用いる揮発性溶媒として、メチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素原

ル系共重合体(c)の酸成分より少ないと、共重合体の水に対する溶解性が低下する。

また反対に共重合体(c)の酸成分の中和当量より多い揮発性アルカリを使用すると、 α 、 β -モノエチレン性不飽和酸が水に溶解して、共重合反応が不均一となってしまう、好ましくない。

(共重合体(c)の使用量)

第3工程において、共重合体(c)は(c)と(d)と(e)の合計量に対して2ないし10重量%である必要がある。(c)と(d)と(e)の合計量に対して(c)の割合が2重量%未満であれば、(d)と(e)の共重合体が析出し、均一な組成物が得られない。一方、(c)と(d)と(e)の合計量に対して(c)の割合が10重量%を超えると、得られた水性保護用組成物の揮発性溶媒の含有量が多くなり、好ましくない。

(揮発性溶媒の含有量)

水性保護用組成物中の揮発性溶媒の含有量は、5重量%未満であることが必要である。それが5重量%を超えると、該組成物が低い引火点を示

し、好ましくない。

(被膜のガラス転移点)

本発明の保護用組成物によって塗布面を保護するには、被膜のガラス転移点が0ないし50℃のもので、10ないし30℃のものが好ましい。被膜のガラス転移点が0℃未満であると、被膜が柔らかくなり、土砂が多く付着することとなるし、また夏季の炎天下では車内外板温度は80ないし100℃にも達するので、被膜切れが起こる。一方、被膜のガラス転移点が50℃を超える場合には、常温で塗布すると均一な被膜が得られないし、保護組成物を乳化して塗布しても白粉化して被膜が形成できない。さらに被膜が形成されても、被膜の除去が甚だ困難となる。

実施例

次に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例によってなんらの制限をも受けるものではない。実施例および比較例において、部および％は、特記しない限り重量基準である。

温した後、ビニル系モノマーとして、アクリル酸の15部、ブチルアクリレートの42.5部、メチルアクリレートの42.5部および重合度調整剤として、ドデシルメルカプタン2部からなる混合物102部を、3時間を要して滴下した。

滴下終了後も同温度に2時間保って共重合反応を完了させて、本発明の水溶性保護用組成物が得られた。なお、(c)と(d)と(e)の合計量に対する(c)の割合は7.0％である。

ここに得られた水溶性保護用組成物中のイソプロピルアルコール含有量は、3.0％であり、当該組成物の引火点をペンスキーマルテンス法で測定したところ、引火点は認められなかった。

次いで、当該組成物をアンモニアで中和し、不揮発分濃度20％になるまで水を加えて希釈した後、軟鋼板にエアスプレーし、乾燥させて膜厚が10ないし20 μ mの保護被膜を形成させた。

得られた保護被膜は、ガラス転移点(示差熱分析で測定)が28℃で、均一で透明な被膜が得られた。この被膜の諸性能を調べた結果、耐熱性

実施例1

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素ガス導入口および運流冷却器を備えた反応器に、溶媒としてのイソプロピルアルコール100部を仕込み、窒素気流中で82ないし86℃に昇温した後、別にビニル系モノマーとして、アクリル酸15部、ブチルアクリレート42.5部およびメチルアクリレート42.5部を混合しておき、この混合物と過酸化ベンゾイル1部とを、別々の滴下漏斗から5時間を要して滴下注入し、共重合させた。滴下終了後も同温度でさらに5時間保って共重合反応を完了させた。

次いで、得られたビニル系共重合体溶液を室温まで冷却した後、濃度25％のアンモニア水14.2部を滴下し、不揮発分濃度が5％になるまで水を加えた。

次いで、かくして得られたビニル系共重合体水溶液150部(共重合体(c)として7.5部)を別の反応器に仕込み、過硫酸カリウム0.3部を添加し、窒素気流中で75ないし80℃まで昇

(100℃で2.4時間保持)、促進耐候性(サンシャインウェザーメータで300時間曝露)、耐候性(屋外に1年間曝露)、および耐水性(40℃の蒸留水中に24時間浸漬)において、試験後の被膜に変化は認められず、極めて良好であることが分かった。また、上記試験後に保護被膜を形成させた各試験片を、約60℃に加温した0.3％水酸化カリウム水溶液中に3分間浸漬した後、水洗したところ、保護被膜は3分間以内の時間で完全に除去されることも確認された。

実施例2

実施例1と同様の反応器中に、溶媒としてメチルアルコール80部を仕込み、窒素気流中で64ないし68℃まで昇温した後、別にビニル系モノマーとして、メタクリル酸15部とエチルアクリレートの50部およびメチルアクリレート35部を混合しておき、この混合物と重合開始剤としてのアゾイソプロチロニトリル1部とを、別々の滴下漏斗から5時間を要して滴下し、共重合させた。

次いで、得られたビニル系共重合体溶液を室温

まで冷却した後、モルホリン15.2部を滴下し、不揮発分濃度が10重量%になるまで水を添加した。

次いで、こうして得られたビニル系共重合体水溶液100部(共重合体(c)として10部)を別の反応器に仕込み、過硫酸カリウム0.3部を添加し、窒素気流中で75ないし80℃まで昇温した後、メタクリル酸10部、メチルアクリレート20部、エチルアクリレート70部および重合調整剤としてドデシルメルカプタン2部からなる混合物102部を3時間かけて滴下した。滴下終了後も、同温度に2時間保って共重合反応を完了させて、本発明の水性保護用組成物が得られた。なお、(c)と(d)と(e)の合計量に対する(c)の割合は4.8%であった。

ここに得られた水性保護用組成物中のメチルアルコール含有量は、4.0%であり、当該組成物の引火点をペンスキーマルテンス法で測定したところ、引火点は認められなかった。

ついで当該組成物をモルホリンで中和し、不揮

発分濃度が20%になるまで水を加えて希釈して得られた保護用組成物の保護被膜を、実施例1と同様の操作手順で形成させたところ、被膜のガラス転移点は10℃で、均一透明な被膜が得られた。この被膜の諸性能は実施例1と同様であった。

比較例1

実施例1においてイソプロピルアルコール中の共重合に用いたと同様なビニル系モノマー100部を、イソプロピルアルコール100部の溶液中で共重合させて得られた共重合体組成物を、25%アンモニア水で中和し、不揮発分濃度が20%になるまで水を加えて希釈し、保護用組成物が得られた。

当該組成物中のイソプロピルアルコール含有量は、20%であり、ペンスキーマルテンス法による引火点は27℃であった。

実施例1と同様の操作手順で形成させた保護被膜は、ガラス転移点が28℃で、諸性能は実施例1と同様であった。

比較例2

実施例2の水溶液中での共重合に用いたと同様なビニル系モノマー100部を、メチルアルコール150部溶液中で共重合させて得られた共重合体組成物を、モルホリンで中和し、不揮発分濃度20%になるまで水を加えて希釈し、保護用組成物が得られた。

当該組成物中のメチルアルコール含有量は、30%であり、ペンスキーマルテンス法による引火点は23℃であった。

実施例1と同様の操作手順で形成させた保護被膜は、ガラス転移点が10℃で、諸性能は実施例1と同様であった。

【発明の効果】

本発明の製造方法により得られる水性保護用組成物は、特に自動車、車両、機械部品などの一時防錆用として優れた保護特性を発揮し、長期安定に保護しうるとともに、火気の問題がなく、また、被膜の除去および排水処理が容易であるので、作業の合理化が図れるし、さらに自然環境を

破壊しないなどの利点を有する。

出願人 ユシロ化学工業株式会社

代理人 弁理士 井坂 寛夫

ほか1名